

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-318061

(43)Date of publication of application : 26.12.1988

(51)Int.Cl.

H01J 49/04  
G01N 30/72  
H01J 49/26  
// G01N 23/00  
G01N 27/62

(21)Application number : 62-153798

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 19.06.1987

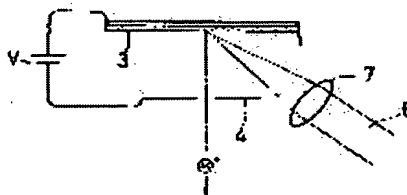
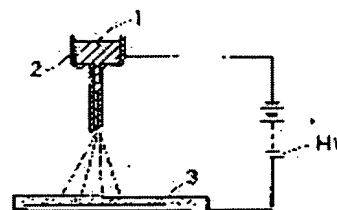
(72)Inventor : TANAKA KOICHI

## (54) SOLID CHROMATOGRAPHIC MASS SPECTROMETRY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily carry out analysis of a solid sample by applying a high voltage between the solid sample and an atomizing nozzle to atomize uniformly solid matrixes over the solid sample, after that, radiating pulse laser light over it to make it ionized, then performing mass spectrometry on this ion.

CONSTITUTION: An atomizing nozzle 2 is filled with adjusted solid matrixes 1 and a high voltage HV is applied between a thin layer plate 3 including a solid sample and the atomizing nozzle 2. When an applied voltage exceeds the specific value, constant atomization can be realized, so that the solid matrixes 1 are uniformly atomized over the solid sample existing on the thin layer plate 3. Then, the thin layer plate 3 is set on a flight time-type mass spectrometer, the specific lead voltage is applied between the thin layer plate 3 and a lead electrode 4 to radiate pulse laser light 6 to ionize the solid sample. Accordingly, the sample can be efficiently ionized and analysis can be easily carried out without loss of separation capability of solid chromatography.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-318061

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)12月26日
H 01 J 49/04		7013-5C	
G 01 N 30/72		7621-2G	
H 01 J 49/26		7013-5C	
// G 01 N 23/00		2122-2G	
27/62		Z-7363-2G	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 固体クロマトグラフィ質量分析方法

⑮ 特 願 昭62-153798

⑯ 出 願 昭62(1987)6月19日

⑰ 発 明 者 田 中 耕 一 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑱ 出 願 人 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

⑲ 代 理 人 弁理士 岡田 和秀

#### 明細書

#### 1、発明の名称

固体クロマトグラフィ質量分析方法

#### 2、特許請求の範囲

(1) 薄層クロマトグラフィやペーパクロマトグラフィ等によって成分分離された固体試料と、光吸収率の高い金属超微粒粉を溶媒に混合してなる固体マトリックスとをそれぞれ準備し、前記固体マトリックスを噴霧用ノズルに装填した後、前記固体試料と噴霧用ノズルとの間に高電圧を印加して前記固体マトリックスを固体試料に均一に噴霧し、次に、この固体マトリックスを被覆した固体試料に対してパルスレーザ光を照射して固体試料をイオン化し、このイオンについて質量分析を行うことを特徴とする固体クロマトグラフィ質量分析方法。

#### 3、発明の詳細な説明

##### (イ) 産業上の利用分野

本発明は、薄層クロマトグラフィ、ゲルろ過、ペーパクロマトグラフィ等によって成分分離され

た固体試料をイオン化して質量分析を行う固体クロマトグラフィ質量分析方法に関する。

##### (ロ) 従来技術とその問題点

一般に、固体クロマトグラフィ、特に、薄層クロマトグラフィ(TLC)は、ガスクロマトグラフィ(GC)や液体クロマトグラフィ(LC)に比較して操作が簡単であり、しかも、その分離能力が高く、さらに短時間の内に多くの試料を処理できる等の利点がある。しかし、一方において、薄層クロマトグラフィの成分分離状況は、染色法や蛍光発光などによる確認に頼るのみで、分離された成分の化学的な構造情報までは十分に把握することができない。

このため、薄層クロマトグラフィ(TLC)と二次イオン質量分析(SIMS)とを結び付けた分析手法が試みられている(たとえば、医用マス研究会講演集、第11巻85ページ、1986年10月参照)。この方法は、TLCで作成した試料にイオンビームを照射し、これによりイオン化された試料に対して質量分析を行うもので、難揮

発性でかつ熱的に不安定な高分子有機化合物を含む試料の分離分析と構造解析が可能となる等の成果が得られている。

しかしながら、この方法を実施するには、イオン化効率を高める必要上、グリセリン、トリエタノールアミン(T E A)、溶媒等からなるいわゆる液体マトリックスを試料表面に塗布せねばならない。このような液体マトリックスを試料表面に塗布した場合には、せっかく分離された成分試料が再び混合されてしまい、分離能力を損なうことがある。また、液体マトリックスに溶けない試料では、イオン化効率が悪くなって十分な測定結果が得られない等の不都合がある。さらに、励起源として使用される一次イオンビームは、静電レンズ等である程度絞ることができるものの、薄層クロマトグラフィの分析を行う上で必要とされる照射面積までは十分に絞ることができない場合があり、分離能力に限界がある。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、固体クロマトグラフィの分離能力を

損なうことなく、成分分離された試料を効率良くイオン化し、固体クロマトグラフィの解析を容易に行えるようにすることを目的とする。

#### (ハ)問題点を解決するための手段

本発明は、上記の目的を達成するために、次の手法を採る。すなわち、本発明の固体クロマトグラフィ質量分析方法では、薄層クロマトグラフィやペーパクロマトグラフィ等によって成分分離された固体試料と、光吸収率の高い金属超微粒粉を溶媒に混合してなる固体マトリックスとをそれぞれ準備し、前記固体マトリックスを噴霧用ノズルに装填した後、前記固体試料と噴霧用ノズルとの間に高電圧を印加して前記固体マトリックスを固体試料に均一に噴霧し、次に、この固体マトリックスを被覆した固体試料に対してパルスレーザ光を照射して固体試料をイオン化し、このイオンについて質量分析を行うようにしている。

#### (ニ)作用

上記の方法によれば、固体マトリックスを成分分離された試料に噴霧した場合、固体マトリッ

-3-

スに含まれる溶媒は噴霧中あるいは試料に到達後に直ちに気化するので、マトリックス中に試料が溶け出して試料の位置が変化して混ざるといったことがない。しかも、イオン化のための励起源としてパルスレーザ光を用いるので、照射面積を数 $\mu\text{m}$ まで絞ることができる。したがって、固体クロマトグラフィの分離能力を損なうことなく分析を行える。また、固体マトリックスには、光吸収性の金属超微粒粉が含まれているので、この金属超微粒粉によってイオン化効率が高められて難揮発性でかつ熱的に不安定な高分子有機化合物を含む試料の分析も可能となる。

#### (ホ)実施例

この実施例では、薄層クロマトグラフィで成分分離された試料をイオン化して分析する場合について説明する。

薄層クロマトグラフィでは、薄層プレート上で混合物が成分分離される。そして、この成分分離された固体試料をもつ薄層プレートを一時保存する一方、光吸収性の金属超微粒粉を溶媒に混合し

-4-

てなる固体マトリックスを準備する。固体マトリックスを構成する金属超微粒粉としては、平均粒径が数十〜数千オングストローム程度のもので、かつ、光吸収率の高いものが好ましく、たとえば、銅、鉄、コバルト、ニッケル、インジウム等の超微粒粉を挙げることができるが、これ以外の金属超微粒粉を用いても良い。また、溶媒としては、アセトンやエタノール等の有機溶剤を使用することができる。

次に、第1図に示すように、いわゆるエレクトロスプレー法を適用して固体マトリックスを噴霧する。すなわち、上記のようにして調製した固体マトリックス1を噴霧用ノズル2に装填する。そして、固体試料を含む薄層プレート3と噴霧用ノズル2との間に高電圧H Vを印加する。印加電圧H Vがある値を越えると定常的な噴霧状態が得られるので、この固体マトリックス1を薄層プレート3上に存在する固体試料に対して均一に噴霧する。全面均一に噴霧するには、薄層プレート3と噴霧用ノズル1のいずれか一方を水平移動するこ

-5-

-332-

-6-

とにより行われる。固体マトリックス1を試料に噴霧した場合、固体マトリックス1に含まれる溶媒は噴霧中あるいは試料に付着後直ちに気化するので、固体マトリックス中に成分分離した試料が溶け出すことがない。

次に、第2図に示すように、固体マトリックスを塗布した薄層プレート3を、本例では飛行時間型質量分析計にセットする。そして、薄層プレート3と引き出し電極4との間に所定の引き出し電圧Vを印加する。この状態で、パルスレーザー光6を照射して固体試料をイオン化する。パルスレーザー光6を用いた場合には、レンズ7により照射面積を数 $\mu\text{m}$ まで絞ることができ、固体クロマトグラフィーの分離能力を損なうことなく分析を行える。パルスレーザー光の照射位置は、薄層プレート3を水平移動するか、あるいは、レーザー光を走査することにより行なわれる。レーザー光と同一の光軸上に顕微鏡等の観測手段を付加すれば、イオン化を行っているTCLプレートをリアルタイムで目視することができる。また、固体マトリックス1に

は、光吸収率の高い金属超微粒粉が含まれているので、この金属超微粒粉によってイオン化効率が高められ、難揮発性でかつ熱的に不安定な高分子有機化合物を含む試料でも分析が可能となる。すなわち、試料成分に高分子有機化合物を含むものでは、レーザー光6をパルス状に照射すると、分解するよりも気化が促進されて擬分子イオン( $M + C$ 、 $M$ は親分子、 $C$ はカチオンあるいはアニオン)が多量に発生する。こうして発生されたイオンは、引き出し電圧Vにより引き出されて自由空間を飛行し、図外の検出器で質量数に応じたイオン強度が検出される。しかも、本発明では、従来の液体マトリックスを使用しないので、測定されるスペクトルには液体マトリックスの成分であるグリセリンのピークは現れずスペクトルが単純になり、同定が行い易くなる。

なお、この実施例では、薄層クロマトグラフィーを例にとって説明したが、これに限定されるものではなく、その他、ペーパクロマトグラフィーやゲルろ過等の固体クロマトグラフィーに本発明を適用

-7-

-8-

することができる。また、質量分析計としては、本例の飛行時間型その他、四重極型や磁場型のものを使用することができる。

#### (へ)効果

以上のように本発明によれば、固体クロマトグラフィーの分離能力を損なうことなく、成分分離された試料を効率良くイオン化し、固体クロマトグラフィーの解析を容易に行えるようになる等の優れた効果が発揮される。

#### 4、図面の簡単な説明

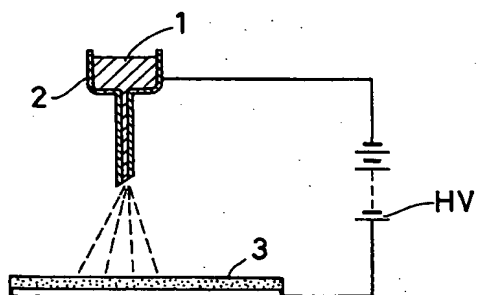
図面は本発明の実施例を示し、第1図は固体クロマトグラフィーで成分分離された試料に対して固体マトリックスを照射する方法の説明図、第2図は固体マトリックスを被覆した試料をパルスレーザー光でイオン化して質量分析を行う場合の説明図である。

1…固体マトリックス、2…噴霧用ノズル、3…薄層プレート、6…パルスレーザー光。

出願人 株式会社 島津製作所

第 1 図

- 1: 固体マトリックス
- 2: 噴霧用ノズル
- 3: 薄層プレート
- 6: パルスレーザー光



第 2 図

